

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000289

International filing date: 09 February 2005 (09.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 0401285  
Filing date: 10 February 2004 (10.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 15 April 2005 (15.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



PCT/FR 20 05 / 0 0 0 2 8 9

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 14 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



**Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire**

DB 540 e W / 210502

<div>REMISE DES PIÈCES DATE 10 FEV 2004</div> <div>LIEU 75 INPI PARIS 34 SP</div> <div>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 1 0 FEV. 2004</div> <div>Vos références pour ce dossier (facultatif) B0592FR</div>		<div>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</div> <div>Cabinet SUEUR &amp; L'HELGOUALCH 109, boulevard Haussmann 75008 PARIS</div>	
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Procédé d'élaboration d'un dispositif électrochimique.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		BATSCAP	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	Odet	
	Code postal et ville	12 915 010 ERGUE-GABERIC	
	Pays	FR	
Nationalité		FR	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

**BR2**

DB 540 W / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE <b>10 FEV 2004</b> LIEU <b>75 INPI PARIS 34 SP</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0401285</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI
<b>6 MANDATAIRE (à l'usage de l'inventeur)</b>		
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	109, boulevard Haussmann
	Code postal et ville	75 008 PARIS
	Pays	FR
N° de téléphone (facultatif)		01.53.30.26.30.
N° de télécopie (facultatif)		01.53.30.26.39.
Adresse électronique (facultatif)		sueur@cabinet-sueur.fr
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		
		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [ ]
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Yvette SUEUR CPI 92-1232		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 

La présente invention concerne un procédé d'élaboration d'un système électrochimique à électrolyte solide polymère ou à électrolyte gélifié.

Les systèmes électrochimiques de stockage d'énergie, par exemple les batteries ou les supercapacités, qui fonctionnent avec des tensions élémentaires élevées exigent des électrolytes qui ont un domaine de stabilité étendu. De tels électrolytes sont obtenus par dissolution d'un ou plusieurs composés ioniques dans un solvant liquide polaire, un polymère solvatant, ou leurs mélanges. Les systèmes électrochimiques dans lesquels l'électrolyte contient un sel de lithium et un solvant polymère du type polyéther sont particulièrement intéressants. De tels systèmes, qui fonctionnent par circulation d'ions lithium à travers un électrolyte entre une anode et une cathode, peuvent être constitués par deux électrodes sous forme de films entre lesquels l'électrolyte également sous forme de film est confiné, l'ensemble multi-couche ainsi formé étant enroulé. Toutefois, l'élaboration d'un tel dispositif pose des problèmes. D'une part, les sels de lithium sont généralement hygroscopiques, et la préparation du matériau polyéther/sel de lithium doit être effectuée en atmosphère anhydre. D'autre part, un polyéther est un polymère faiblement cristallin qui, en mélange avec un sel de lithium, forme un complexe constituant un matériau collant. De ce fait, l'élaboration d'un film de matériau polyéther/sel de lithium par extrusion est difficile. Pour pallier cet inconvénient, il a été proposé d'utiliser des films supports, afin d'éviter que le film polyéther/sel de lithium ne se colle sur lui-même. Cependant, lorsque l'on veut retirer le film support, la forte adhérence entre le film support et le film d'électrolyte provoque des déchirements qui rendent l'électrolyte inutilisable.

Les inventeurs ont constaté que, de manière surprenante, un film de polyéther qui ne contient pas de sel ou qui ne contient que très peu de sel peut être préparé par les méthodes classiques et protégé par un film support avant son utilisation finale, ledit film support pouvant être détaché

du film de polyéther sans le dégrader, du fait de la faible adhérence entre le polyéther et le film support.

La présente invention a pour but de fournir un procédé simple pour l'élaboration de systèmes électrochimiques comprenant un électrolyte polyéther/sel de lithium.

Le procédé selon l'invention pour l'élaboration d'un dispositif électrochimique constitué par un film d'électrolyte polyéther/sel de lithium entre deux films constituant respectivement l'électrode positive et l'électrode négative, consiste à assembler une structure multi-couche comprenant un support collecteur de courant, un film destiné à former l'électrode positive, un film de polyéther (désigné ci-après par film de polyéther initial) et un film destiné à former l'électrode négative. Il est caractérisé en ce que :

- le film destiné à former l'électrode positive et/ou le film destiné à former l'électrode négative sont constitués par un matériau composite contenant le sel de lithium ;
- le film de polyéther initial contient le sel de lithium à une concentration inférieure à la concentration en sel dans le matériau destiné à former l'électrode négative et/ou à la concentration en sel dans le matériau destiné à former l'électrode positive, ladite concentration en sel dans le polyéther étant éventuellement nulle ;
- le dispositif assemblé est laissé au repos pendant un temps suffisant pour permettre au sel de lithium contenu dans le matériau de l'électrode positive et/ou dans le matériau de l'électrode négative de diffuser dans le film de polyéther initial.

De préférence, la concentration en sel dans le polyéther initial est nulle.

Dans ce type de dispositif électrochimique, les films constituant respectivement l'électrode négative, l'électrode positive et l'électrolyte ont des épaisseurs comprises entre 10  $\mu\text{m}$  et 150  $\mu\text{m}$ . Compte tenu de la faible épaisseur de ces films, la diffusion des ions lithium dans le film de polyéther est suffisante pour éviter le gradient de

concentration en sel dans ledit film. L'étape de diffusion peut être effectuée à température ambiante. La diffusion peut être accélérée en augmentant la température.

Comme exemples de polyéthers utilisables dans le cadre de la présente invention pour le film destiné à former l'électrolyte, on peut citer notamment les copolymères qui sont obtenus à partir d'oxyde d'éthylène et d'au moins un oxirane substitué, et qui comprennent au moins 70% d'unités récurrentes  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$  dérivées de l'oxyde d'éthylène.

Les unités récurrentes dérivées d'un oxirane substitué peuvent être des unités  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}-$  (dérivées d'un oxirane  $\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O}$ ) dans lesquelles R est un radical alkyle, choisi de préférence parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 16 atomes de carbone, plus préférentiellement parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

Les unités récurrentes dérivées d'un oxirane substitué peuvent en outre être des unités  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CHR}'-$  (dérivées d'un oxirane  $\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{O}$ ), dans lesquelles R' est un groupement capable de polymériser par voie radicalaire. Un tel groupement peut être choisi parmi ceux qui comportent une double liaison, par exemple un groupe vinyle, allyle, vinylbenzyle ou acryloyle. Comme exemples de tels groupements, on peut citer les groupements qui répondent à la formule  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_q-(\text{O}-\text{CH}_2)_p$  avec  $1 \leq q \leq 6$  et  $p=0$  ou 1, ou à la formule  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_y-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_x-(\text{OCH}_2)_p$ , avec  $0 \leq x+y \leq 5$  et  $p=0$  ou 1.

Un polyéther utile pour la présente invention peut comporter des unités récurrentes dérivées de divers oxiranes substitués.

De préférence, le polyéther utilisé selon la présente invention comporte des unités récurrentes dérivées d'au moins un oxirane substitué dans lequel le substituant comprend une fonction polymérisable. A titre d'exemple, on peut citer l'allylglycidyléther.

Le sel de lithium peut être choisi notamment parmi  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiC}_4\text{BO}_8$ ,  $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ , et  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ .



Le matériau composite du film destiné à former l'électrode positive comprend une matière active, un liant, le sel de lithium, et éventuellement un matériau conférant une conductivité électronique.

5 La matière active d'électrode positive peut être choisie notamment parmi  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $0 < x < 4$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ( $0 < x < 3$ ,  $0 < n < 2$ ),  $\text{LiFePO}_4$ , les phosphates et les sulfates de fer hydratés ou non, les phosphates et les sulfates de vanadyle hydratés ou non [par exemple  $\text{VOSO}_4$  et  $\text{Li}_x\text{VOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < n < 3$ ,  $0 < x < 2$ )],  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , les composés dérivés de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtenus par substitution partielle de Mn de préférence par Al, Ni et/ou Co,  $\text{LiMnO}_2$ , les composés dérivés de  $\text{LiMnO}_2$  obtenus par substitution partielle de Mn de préférence par Al, Ni et/ou Co,  $\text{LiCoO}_2$ , les composés dérivés de  $\text{LiCoO}_2$  obtenus par substitution partielle de Li de préférence par Al, Ti, Mg, Ni et/ou Mn [par exemple  $\text{LiAl}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ , ( $x < 0,5$ ,  $y < 1$ )],  $\text{LiNiO}_2$ , et les composés dérivés de  $\text{LiNiO}_2$  par substitution partielle de Ni de préférence par Al, Ti, Mg et/ou Mn.

15 Le liant de l'électrode positive est un liant organique électrochimiquement stable jusqu'à un potentiel de 4 V vs Li. Ledit liant peut être constitué soit par un polymère non solvatant et au moins un composé polaire aprotique, soit par un polymère solvatant.

20 Le composé polaire aprotique peut être choisi parmi les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles.

Le polymère non solvatant peut être choisi parmi :

- 30 - les homopolymères et les copolymères de fluorure de vinylidène,
- les copolymères d'éthylène, de propylène et d'un diène,
- les homopolymères et les copolymères de tétrafluoroéthylène,
- les homopolymères et les copolymères de N-vinylpyrrolidone,
- 35 - les homopolymères et les copolymères d'acrylonitrile

- les homopolymères et les copolymères de méthacrylonitrile.

Le polymère non solvatant peut porter des fonctions ioniques. A titre d'exemple d'un tel polymère, on peut citer  
5 les sels de polyperfluoroéther sulfonate, dont certains sont commercialisés sous la dénomination Nafion<sup>®</sup>, et les sels de polystyrène sulfonate.

Lorsque le liant est un polymère solvatant, il confère  
au matériau des propriétés de conduction ionique et une  
10 meilleure tenue mécanique. Comme exemples de polymères solvatants, on peut citer les polyéthers de structure linéaire, peigne ou à blocs, formant ou non un réseau, à base de poly(oxyde d'éthylène) ; les copolymères contenant le motif oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène ou allylglycidyléther ; les polyphosphazènes ; les réseaux réticulés à  
15 base de polyéthylène glycol réticulé par des isocyanates ; les copolymères d'oxyéthylène et d'épichlorhydrine ; et les réseaux obtenus par polycondensation et portant des groupements qui permettent l'incorporation de groupements réticulables. Les copolymères d'oxyde d'éthylène et d'un  
20 comonomère réticulable sont particulièrement préférés comme liant du matériau composite de l'électrode positive conférant la conduction ionique et les propriétés mécaniques.

Le composé conférant des propriétés de conduction  
25 électronique est de préférence un noir de carbone qui ne catalyse pas l'oxydation de l'électrolyte à potentiel élevé. De nombreux noirs de carbone du commerce répondent à cette condition. On peut citer en particulier le composé Ensagri Super S<sup>®</sup> commercialisé par la société Chemetals.

30 Le film destiné à former l'électrode négative du dispositif électrochimique élaboré selon le procédé de la présente invention peut être constitué par un film de lithium. Il peut en outre être constitué par un matériau composite contenant une matière active d'électrode négative,  
35 le sel de lithium, un liant, et éventuellement un composé conférant une conductivité électronique. La matière active est choisie notamment parmi :

- les composés carbonés (graphites naturels ou synthétiques, carbones désordonnés, etc.),
- les alliages avec le lithium de type  $\text{Li}_x\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Sn}, \text{Sb}, \text{Si}...$ ) (obtenus à partir de  $\text{SnO}$ , de  $\text{SnO}_2$ , de composés de  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sn-Fe}(-\text{C})$ , de composés du  $\text{Si}$ , de composés de  $\text{Sb}$ ), ou
- 5 - les composés  $\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $0 < x < 13$ ), les borates de fer, les pnictures (par exemple  $\text{Li}_{3-x-y}\text{Co}_y\text{N}$ ,  $\text{Li}_{3-x-y}\text{Fe}_y\text{N}$ ,  $\text{Li}_x\text{MnP}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{FeP}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{FeSb}_2, ...$ ), les oxydes simples à décomposition réversible (par exemple  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3, ...$ ), et les
- 10 oxydes à insertion tels que les titanates (par exemple  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ),  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{WO}_3$ .

Le liant d'une électrode composite négative peut être choisi parmi les liants définis ci-dessus pour l'électrode positive. De même, le composé conférant une conductivité

15 électronique à l'électrode négative peut être choisi parmi les composés définis pour l'électrode positive.

Le matériau destiné à former l'une et/ou l'autre des électrodes peut contenir en outre un solvant organique liquide non volatil. Dans ce cas particulier, ledit solvant

20 liquide migre dans le film de polyéther lors de l'étape de repos du procédé d'élaboration. Le film d'électrolyte finalement contenu dans le dispositif électrochimique est alors un film gélifié. Dans ce cas particulier, le polyéther est de préférence un copolymère comportant des unités

25 réticulables, qui après réticulation, conserve une tenue mécanique suffisante en présence du solvant liquide. Ledit solvant liquide peut être choisi notamment parmi :

- les composés polaires aprotiques tels que les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles,
- les phtalates tels que le phtalate de dioctyle, le phtalate de dibutyle, et le phtalate de diméthyle,
- un polyéthylène glycol ou poly(éthylène glycol)
- 35 diméthyl éther de faible masse.

Lorsque le polyéther du film destiné à former l'électrolyte est un copolymère comprenant des unités réticula-

bles, la (les) électrode(s) qui est(sont) constituée(s) par un matériau composite peu(ven)t contenir en outre un agent réticulant pour ledit polyéther. Dans ce cas, lors de l'étape de repos du procédé d'élaboration, ledit agent  
5 réticulant migre dans le film de polyéther dont il provoque la réticulation, ce qui améliore la tenue mécanique.

La présente invention est illustrée par les exemples suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

### Exemple 1

#### 10 Elaboration d'une batterie à électrolyte polymère solide

On a préparé séparément un film destiné à former l'électrolyte et un film destiné à former l'électrode positive d'une batterie au lithium, dont l'anode est constituée par une feuille de lithium.

15 Le film destiné à former l'électrolyte est un film qui a une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$ , et qui est constitué par un copolymère d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène et d'allylglycidylether (AGE), avec un rapport en nombre des unités récurrentes respectives de 94/4/2. Le film destiné à  
20 former l'électrode positive est constitué par un matériau composite comprenant  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  comme matière active, du carbone comme agent conférant une conductivité électronique, un mélange poly(fluorure de vinylidène) / hexafluoropropylène (PVDF/HFP) (85/15 en poids) comme liant, LiTFSI comme sel de  
25 lithium, et Irganox® commercialisé par la société CIBA Geigy comme antioxydant.

Plusieurs essais ont été effectués, avec des quantités différentes pour les divers constituants. Les six premières colonnes du tableau ci-dessous donnent les pourcentages en  
30 poids des constituants de l'électrode positive. "O/Li cathode" représente le rapport atomique O/Li dans l'électrode positive,  $\text{EpC}^+$  représente l'épaisseur du film constituant l'électrode positive, O/Li total représente le rapport atomique O/Li dans la batterie (électrode positive +  
35 électrolyte après diffusion).

POE	LiV <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	C	Irganox	PVDF/HFP	LiTFSI	O/Li cathode	Ep C+ (µm)	O/Li total
20,8	54	14	0,20	3,00	8	17	110	25,8
20,58	53,43	13,85	0,20	2,97	8,98	14,95	80	25,8
20,22	52,49	13,61	0,19	2,92	10,57	12,5	55	25,8
18,50	48,03	12,45	0,18	2,67	18,18	6,6	80	12

Pour chacun des essais, le film de cathode, le film de POE et le film de lithium ont été assemblés en superposant lesdits films dans l'ordre indiqués sur un collecteur de courant, puis en appliquant une pression de 3 bar à une température de 45°C.

Chacune des batteries ainsi constituées a été testée en cyclage sous une tension comprise entre 2 et 3,3 V, avec un courant de décharge de 0,7 mA/cm<sup>2</sup> et un courant de charge de 0,35 mA/cm<sup>2</sup>.

Les résultats obtenus en matière d'énergie, de puissance et de cyclage sont similaires à ceux qui sont obtenus par des batteries ayant la même constitution, obtenues à partir d'un film de POE dans lequel le sel de lithium a été introduit avant l'assemblage.

## Exemple 2

### Elaboration d'une batterie à électrolyte gélifié

On a préparé séparément un film destiné à former l'électrolyte et un film destiné à former l'électrode positive d'une batterie au lithium, dont l'anode est une feuille de lithium.

Le film destiné à former l'électrolyte est un film qui a une épaisseur de 20 µm et qui a été obtenu par extrusion d'un mélange constitué par 99% en poids d'un copolymère d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène et d'AGE analogue à celui utilisé dans l'exemple 1 et 1% en poids d'agent réticulant Irgacure® commercialisé par la société Ciba Geigy.

Le film destiné à former l'électrode positive (CG) a une épaisseur de 80 µm et il est constitué par un matériau ayant la composition suivante :

- LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> : 45 % en poids
- Carbone : 12% en poids
- PVDF/HFP : 15% en poids

- Solution 1M de LiTFSI dans un mélange EC/PC (1/1) : 28% en poids.

Les trois films ont été appliqués sur un collecteur de courant pour obtenir une batterie ayant la configuration  
5 suivante : Li/POE/CG/collecteur de courant.

Après un temps de repos de 1 h, la batterie fonctionne à température ambiante, ce qui signifie que la solution de TFSI contenue dans le film initial de l'électrode positive a imprégné le film POE qui est devenu un électrolyte gélifié.

10 La résistivité à température ambiante de l'électrolyte de cette batterie, déterminée par mesure d'impédance, est de l'ordre de  $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Ce résultat confirme que l'électrolyte liquide a diffusé dans la membrane polymère et l'a gélifiée.

### Revendications

1. Procédé pour l'élaboration d'un dispositif électrochimique constitué par un film d'électrolyte polyéther/sel de lithium entre deux films constituant  
5 respectivement l'électrode positive et l'électrode négative, consistant à assembler une structure multi-couche comprenant un support collecteur de courant, un film destiné à former l'électrode positive, un film de polyéther destiné à former l'électrolyte et un film destiné à former l'électrode  
10 négative, caractérisé en ce que :

- le film destiné à former l'électrode positive et/ou le film destiné à former l'électrode négative sont constitués par un matériau composite contenant le sel de lithium ;
- 15 - le film de polyéther destiné à former l'électrolyte contient le sel de lithium à une concentration inférieure à la concentration en sel dans le matériau destiné à former l'électrode négative et/ou à la concentration en sel dans le matériau destiné à former  
20 l'électrode positive ;
- le dispositif assemblé est laissé au repos pendant un temps suffisant pour permettre au sel de lithium contenu dans le matériau de l'électrode positive et/ou dans le matériau de l'électrode négative de diffuser dans le  
25 film de polymère.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en sel dans le film de polyéther destiné à former l'électrolyte est nulle.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les films constituant respectivement  
30 l'électrode négative, l'électrode positive et l'électrolyte ont des épaisseurs comprises entre 10  $\mu\text{m}$  et 150  $\mu\text{m}$ .

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyéther est choisi parmi les copolymères qui sont  
35 obtenus à partir d'oxyde d'éthylène et d'au moins un oxirane substitué, et qui comprennent au moins 70% d'unités récurrentes  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$  dérivées de l'oxyde d'éthylène.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le polyéther comprend des unités  $-O-CH_2-CHR-$  (dérivées d'un oxirane  $\overline{CH_2 - CHR - O}$ ) dans lesquelles R est un radical alkyle.

5 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que R est un radical alkyle ayant de 1 à 16 atomes de carbone.

7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le polyéther comprend des unités  $-O-CH_2CHR'-$  (dérivées d'un oxirane  $\overline{CH_2 - CHR' - O}$ ), dans lesquelles R' est un groupement capable de polymériser par voie radicalaire.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit groupement capable de polymériser par voie radicalaire est choisi parmi ceux qui comportent un groupe  
15 vinyle, allyle, vinylbenzyle ou acryloyle.

9. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le polyéther comporte des unités récurrentes dérivées de divers oxiranes substitués.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau composite du film destiné à former l'électrode positive comprend une matière active, un liant, un matériau conférant une conductivité électronique, et le sel de lithium.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la matière active d'électrode positive est choisie  
25 parmi  $Li_{1+x}V_3O_8$ ,  $0 < x < 4$ ,  $Li_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ , ( $0 < x < 3$ ,  $0 < n < 2$ ),  $LiFePO_4$ , les phosphates et les sulfates de fer hydratés ou non, les phosphates et les sulfates de vanadyle hydratés ou non,  $LiMn_2O_4$ , les composés dérivés de  $LiMn_2O_4$  obtenus par substitution partielle de Mn par Al, Ni et/ou Co,  $LiMnO_2$ , les  
30 composés dérivés de  $LiMnO_2$  obtenus par substitution partielle de Mn par Al, Ni et/ou Co,  $LiCoO_2$ , les composés dérivés de  $LiCoO_2$  obtenus par substitution partielle de Li par Al, Ti, Mg, Ni et/ou Mn,  $LiNiO_2$ , et les composés dérivés de  
35  $LiNiO_2$  par substitution partielle de Ni par Al, Ti, Mg et/ou Mn.



12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film constituant l'électrode négative est un film de lithium.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film destiné à former l'électrode négative est constitué par un matériau composite qui comprend une matière active, un liant, un matériau conférant une conductivité électronique, et le sel de lithium.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la matière active est choisie parmi :

- les composés carbonés,
- les alliages avec le lithium de type  $\text{Li}_x\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Sn}, \text{Sb}, \text{Si}$ ) (obtenus à partir de  $\text{SnO}$ , de  $\text{SnO}_2$ , de composés de  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sn-Fe(-C)}$ , de composés du  $\text{Si}$ , de composés de  $\text{Sb}$ ), ou
- les composés  $\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $0 < x < 13$ ), les borates de fer, les pnictures, les oxydes simples à décomposition réversible, et les oxydes à insertion tels que les titanates,  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{WO}_3$ .

15. Procédé selon l'une des revendications 1, 10 et 13, caractérisé en ce que le sel de lithium est choisi parmi  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiC}_4\text{BO}_8$ ,  $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ , et  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ .

16. Procédé selon l'une des revendications 10 ou 13, caractérisé en ce que le liant est constitué soit par un polymère non solvatant et au moins un composé polaire aprotique, soit par un polymère solvatant.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le composé polaire aprotique est choisi parmi les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles.

18. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le polymère non solvatant est choisi parmi :

- les homopolymères et les copolymères de fluorure de vinylidène,
- les copolymères d'éthylène, de propylène et d'un diène,

- les homopolymères et les copolymères de tétrafluoroéthylène,
- les homopolymères et les copolymères de N-vinylpyrrolidone,
- 5 • les homopolymères et les copolymères d'acrylonitrile
- les homopolymères et les copolymères de méthacrylonitrile.

19. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le polymère non solvatant porte des fonctions  
10 ioniques.

20. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le liant est un polymère solvatant, choisi parmi les polyéthers de structure linéaire, peigne ou à blocs, formant ou non un réseau, à base de poly(oxyde d'éthylène) ; les  
15 copolymères contenant le motif oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène ou allylglycidyléther ; les polyphosphazènes ; les réseaux réticulés à base de polyéthylène glycol réticulé par des isocyanates ; les copolymères d'oxyéthylène et d'épichlorhydrine ; et les réseaux obtenus par polycondensation et portant des groupements qui permettent l'incorporation de groupements réticulables.  
20

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 et 13, caractérisé en ce que le composé conférant des propriétés de conduction électronique est de préférence un  
25 noir de carbone qui ne catalyse pas l'oxydation de l'électrolyte à potentiel élevé.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 ou 13, caractérisé en ce que le matériau composite contient en outre un solvant organique liquide non volatil.

30 23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que ledit solvant liquide est choisi parmi :

- les composés polaires aprotiques tels que les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones linéaires ou cycliques, les sulfamides et les  
35 nitriles,

- les phtalates tels que le phtalate de dioctyle, le phtalate de dibutyle, et le phtalate de diméthyle,
- un polyéthylène glycol ou poly(éthylène glycol) diméthyl éther de faible masse.

5        24. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyéther du film destiné à former l'électrolyte est un copolymère comprenant des unités réticulables, et en ce que au moins l'une des électrodes est constituée par un matériau composite qui contient en outre un agent réticulant  
10 pour ledit polyéther.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		B0592FR	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0601285	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Procédé d'élaboration d'un dispositif électrochimique.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> BATSCAP Odet 29500 ERGUE-GABERIC			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		DESCHAMPS	
Prénoms		Marc	
Adresse	Rue	14, allée Louis Feuntun	
	Code postal et ville	29000	QUIMPER
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Le 10/02/2004 Yvette SUEUR CPI 92-1232			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

